

509,794

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

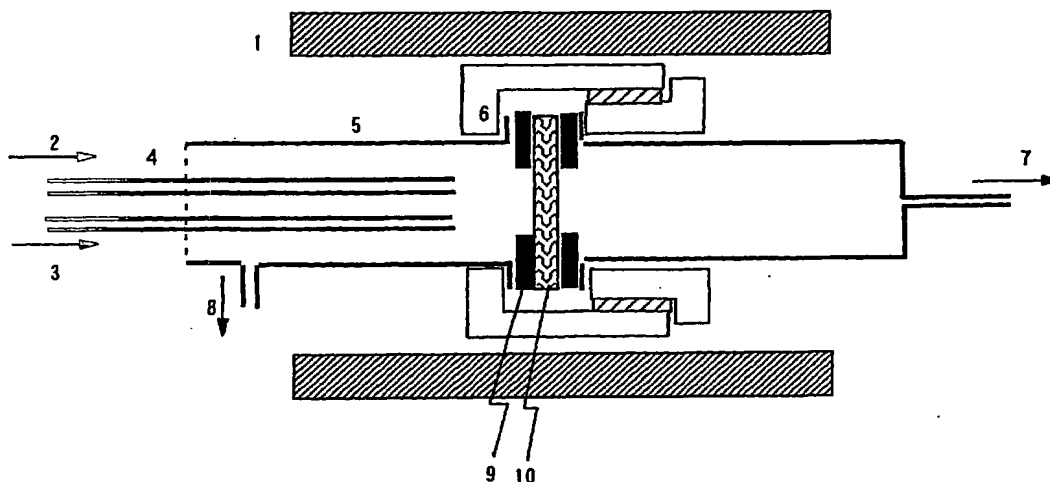
(10) 国際公開番号
WO 03/088273 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01B 5/14, TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区
C03C 17/22, H01L 31/04, H01J 43/04 霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04205 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神哲郎 (JIN, Tet-
suro) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1丁目
(25) 国際出願の言語: 日本語 8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西
センター内 Osaka (JP). 林 紅 (LIN, Hong) [CN/JP]; 〒
(26) 国際公開の言語: 日本語 563-8577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka
(JP). 矢澤 哲夫 (YAZAWA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒563-8577
(30) 優先権データ: 特願2002-100661 2002 年 4 月 2 日 (02.04.2002) JP 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人
産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND

[続葉有]

(54) Title: POROUS ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL HAVING LIGHT TRANSMITTING PROPERTY

(54) 発明の名称: 透光性を有する多孔質導電体及びその製法



(57) Abstract: A porous electroconductive material having light transmitting property which comprises a porous glass and, formed on the outer surface thereof and also on the surface inside fine pores thereof, an electroconductive oxide film; and a method for preparing the porous electroconductive material which comprises using the chemical vapor transporting method, the sputtering method, the impregnation method, a method wherein a silanol group present on the surface of the porous glass is reacted with an organic metal compound and the product is oxidized by heating in air, or a method wherein a mixture of a polymer compound or an amine group-containing organic metal compound with a raw material for a film is applied to a substrate and then the polymer compound or the organic component is burned and removed.

(57) 要約: 化学蒸気輸送法、スパッタ法、含浸法、多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を反応させた後、空気中で加熱して酸化する方法、又は高分子化合物又はアミン系有機金属化合物と膜原料とを混合して基材に塗布した後に、空気中で高分子化合物を燃焼除去する方法によって得られる、多孔質ガラスの表面に導電性酸

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/088273 A1



(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

透光性を有する多孔質導電体及びその製法

技 術 分 野

- 5 本発明は、グレッツェル型太陽電池の電極材、光電子増倍管又はエレクトロルミネッセンス素子の電極材などの用途に有用に利用できる、透光性を有する多孔質導電体に関する。

背 景 技 術

- 10 従来、透光性を有する導電体としては、石英ガラスを始めとするガラス平板の表面に、酸化スズや酸化インジウム、あるいはこれらの複合酸化物 (ITO) やその他の電子伝導性を有する酸化物を蒸着あるいはスパッタで担持したものが一般的であった。しかしながら、これらの導電体を多孔化することはできず、板状で用いるものに用途が限定されていた。
- 15 一方、多孔質材料であって導電性を有するものとしては、焼結性ステンレスフィルターが知られていたが、透光性は有するものではなかった。また、ITO の微粉末や SnO_2 の微粉末を押し固めて多孔質な基材を作ろうとしても、白色の固まりとなるだけで、それ自体に透光性を付加することはできなかった (N. Ulagappan and C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 168. 及び G. J. Li and S. Kawi, *Talanta*, 1998,
- 20 45, 759. 参照)。

これまでに報告されている多孔質ガラスを用いた導電体は、多孔質ガラスの外表面のみを導電化したものであって (J. Dong and H. D. Gafney, *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, 203, 329-333. 参照)、全体として導電性を持たせるようなものは、未だ得られていなかった。

25

発 明 の 開 示

本発明者は、多孔質ガラスの細孔内表面及び外表面に、導電性酸化物の膜を形成することによって、多孔性、導電性及び透光性を有する多孔質導電体が形成されることを見出し、これに基づき、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は次の事項に係る。

1. 多孔質ガラスの外表面および細孔内表面に導電性酸化物膜が形成されてなる、透光性を有する多孔質導電体。
- 5 2. 多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^{-4} \text{ k} \sim 500 \text{ k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $4 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ である項1に記載の多孔質導電体。
- 10 3. 多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^{-4} \text{ k} \sim 300 \text{ k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $9 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である項2に記載の多孔質導電体。
- 15 4. 導電性酸化物膜を構成する導電性酸化物が、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO (Sn ドープ In_2O_3)、 ZnO 、 PbO_2 、 ZnSb_2O_6 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 MgIn_2O_4 、 ZnGa_2O_4 、 CdGa_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 Zn_2SnO_4 、 Tl_2O_3 、 TlOF 、 Ga_2O_3 、 GaInO_3 、 Cd_2SnO_4 、 CdSnO_3 、 In_2TeO_6 、 InGaMgO_4 、 InGaZnO_4 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 AgSbO_3 、 Cd_2GeO_4 、 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 ZnSnO_3 、 AgInO_2 、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、アモルファス In_2O_3 、アモルファス CdO-GeO_2 、Sb ドープ SnO_2 、F ドープ SnO_2 、In ドープ ZnO 、Ga ドープ ZnO 、又は Al ドープ ZnO からなる群より選ばれる1種または2種以上である項1に記載の多孔質導電体。
- 20 5. 導電性酸化物膜を構成する導電性酸化物が、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO、Sb ドープ SnO_2 、又は F ドープ SnO_2 からなる群より選ばれる1種または2種以上である項4に記載の多孔質導電体。
- 25 6. 項1～5のいずれかに記載の多孔質導電体を電極材とするグレッツェル型太陽電池。
7. 項1～5のいずれかに記載の多孔質導電体を電極材とする光電子増倍管。
8. (1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び (2)

多孔質ガラスの外表面に導電性酸化物膜を形成する工程を有する、透光性を有する多孔質導電体の製造方法。

9. (1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、
5 (i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、(iii) 含浸法、(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空気中で加熱して酸化する方法、又は、(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空気中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる項8に記載
10 の多孔質導電体の製造方法。

10. (2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、又は(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空気中で高分子化合物又は
15 はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる項8に記載の多孔質導電体の製造方法。

11. (1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、
(i) 化学蒸気輸送法、(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空気中で加熱して酸化する方法、又は(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、
20 空気中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法のいずれかの方法を用い、(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、
(i) 化学蒸気輸送法、又は(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料
25 と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空気中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法のいずれかの方法を用いる項8に記載の多孔質導電体の製造方法。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、多孔質ガラスの表面に導電性酸化物の膜を形成してなる、透光性を有する多孔質導電体である。

本発明において、透光性を有するとは、300～800 nmの波長領域の光の透過率が35%以上であることを意味する。

- 5 本発明において、表面抵抗率とは、多孔質ガラスの外表面に作製された導電性酸化物膜の抵抗率を意味する。

また、本発明において、外表面間の抵抗値とは、多孔質導電体を挟む2つの外表面の間の抵抗を意味する。より詳しくは、多孔質ガラスの厚さを1 mmとしたときの多孔質導電体を挟む2つの外表面の間の抵抗を意味する。

- 10 本発明の多孔質導電体における外表面の抵抗率は、通常、 $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であって、好ましくは $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

また、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値は、通常 $10^{-4} \text{k} \sim 500 \text{k} \Omega$ 程度であって、好ましくは $10^{-4} \text{k} \sim 300 \text{k} \Omega$ 程度である。

- 15 また、本発明の多孔質導電体の比表面積は、通常、 $4 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ 程度であって、好ましくは $9 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

- 本発明の多孔質導電体を、太陽電池や光電子増倍管などの電気・電子工学分野における電極材として用いる場合には、多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^{-4} \text{k} \sim 500 \text{k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $4 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ である多孔質導電体が好ましい。また、多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^{-4} \text{k} \sim 100 \text{k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $9 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ である多孔質導電体が特に好ましい。
- 20

多孔質ガラス

- 25 本発明における多孔質ガラスとは、貫通している細孔を多数有するガラスである。多孔質ガラスは、耐熱性、耐久性及び耐候性などに優れ、無機膜の特性を有している。

多孔質ガラスの組成は、特に限定されない。例えば、シリカ系多孔質ガラスA（母体ガラスガラス組成： SiO_2 (55～80wt%) - B_2O_3 - Na_2O - (Al_2O_3)）、シリカ系多孔質ガラスB（母体ガラスガラス組成： SiO_2 (35～55wt%) - B_2O_3 - Na_2O ）、シリカ系多孔質ガラスC（母

体ガラスガラス組成: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$)、シリカ系多孔質ガラスD (母体ガラスガラス組成: $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$)、シリカ系多孔質ガラスE ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-R}$ (R = アルカリ土類, Zn)), TiO_2 系多孔質ガラス (母体ガラスガラス組成: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (TiO_2 は 49.5mol% まで添加可能))、希土類系多孔質ガラス (母体ガラスガラス組成: $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-(CeO}_2, \text{ThO}_2, \text{HfO}_2, \text{La}_2\text{O}_3)$)) などの組成が挙げられる。

特に、上記シリカ系多孔質ガラスA、B又はDの組成を有するものが、高い透明性を有する点で好ましい。

これらのガラスは、熱処理を行うことにより、組成の異なる2種類のガラス相に分相をすることが知られている。分相によって生成した第2相を溶解・除去すると、その部分が空隙となり、貫通している細孔を多数有する多孔質ガラスが得られることとなる。

本発明で用いる多孔質ガラスにおいて、細孔径は特に限定されないが、好ましい細孔径は1~100nmであり、より好ましくは4~50nmである。また、多孔質ガラスの比表面積は通常4~3400 m^2/g 程度であって、好ましくは9~900 m^2/g である。これらの多孔質ガラスの細孔径や表面積は、熱処理の時間、温度によって制御することができる。

また多孔質ガラスの形状も、特に制限されないが、好ましい形状は管状あるいは平板状であり、平板状が特に好ましい。平板状の場合、その厚さは特に制限されないが、加工上の容易性から、百マイクロメートルから数ミリメートルが好ましく、0.5mm~1mmがより好ましい。

本発明における多孔質ガラスの表面には、多孔質ガラスの外表面だけでなく、細孔内部の表面も含まれる。

つまり、本発明の多孔質導電体において、導電性酸化物の膜は、多孔質ガラスの外表面及び細孔内部の表面を覆うように形成される。

このような、多孔質ガラスの外表面及び細孔内表面に、導電性酸化物の膜を有する多孔質導電体は、(1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2) 多孔質ガラスの外表面に膜を形成する工程からなる、2段階の工程を有する方法によって製造することが、透光性と基材の細孔の保持の点で好ましい。

導電性酸化物の膜

本発明における導電性酸化物膜を形成する導電性酸化物は、透明化でき導電性が期待できる酸化物であれば、特に限定されない。導電性酸化物としては、例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO (Sn ドープ In_2O_3)、 ZnO 、 PbO_2 、 ZnSb_2O_6 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 MgIn_2O_4 、 ZnGa_2O_4 、 CdGa_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 Zn_2SnO_4 、 Ti_2O_3 、 TiOF 、 Ga_2O_3 、 GaInO_3 、 Cd_2SnO_4 、 CdSnO_3 、 In_2TeO_6 、
5 InGaMgO_4 、 InGaZnO_4 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 AgSbO_3 、 Cd_2GeO_4 、 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 ZnSnO_3 、 AgInO_2 、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_7 、アモルファス In_2O_3 、アモルファス CdO-GeO_2 、 Sb ドープ SnO_2 、 F ドープ SnO_2 、 In ドープ ZnO 、 Ga ドープ ZnO 、又は Al ドープ ZnO からなる群より選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

この中で、特に、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO、 Sb ドープ SnO_2 、又は F ドープ SnO_2 が、透明性
10 および抵抗率の低さの点において好ましい。

なお、 Sb ドープ SnO_2 とは、 Sb をドーパントとして添加した SnO_2 という意味である。 F ドープ SnO_2 、 Ga ドープ ZnO 、又は Sn ドープ In_2O_3 (ITO) という記載の意味も同様である。

導電性酸化物膜の膜厚は、多孔質ガラスの外表面においては、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が
15 適当である。また、多孔質ガラス細孔内部の表面においては、その孔径を閉塞しない程度であって、 0.1 nm 以上、 50 nm より薄い膜が適当である。

膜厚は、多孔質導電体の用途に応じて、適宜調整することができる。例えば、電極材として用いる場合には、多孔質ガラスの外表面における導電性酸化物膜の膜厚が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であって、多孔質ガラス細孔内表面における導電性酸化物膜の膜厚が 1 nm
20 以上で 25 nm より薄い範囲であることが、光電子変換効率等において優れた効果を奏する点で好ましい。

多孔質導電体の細孔内表面及び外表面に形成されている導電性酸化物の膜は、連続的に形成されている必要はなく、一部不連続な部分があってもよい。

25 多孔質導電体の製造方法

本発明の多孔質導電体は、(1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2) 多孔質ガラスの外表面に膜を形成する工程からなる、2段階の工程を有する方法によって製造することができる。

(1) 及び(2) の工程においては、(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、

(iii) 含浸法、(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法、(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法などを用いることができる。

(1) の多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程においては、(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、(iii) 含浸法、(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法、又は (v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いることが好ましい。

また、(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物の膜を形成する工程においては、(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、又は (v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いることが好ましい。

以下、(i)～(v)の方法について、具体的に説明する。

(i) 化学蒸気輸送法

化学蒸気輸送法とは、通常用いられている化学蒸気輸送法、いわゆるCVDと同様の手法であり、原料ガスを、キャリアーガスや反応ガスと共に、加熱された基板上に送り込み、化学反応による生成物を基板上に蒸着させ、皮膜を形成する方法である。反応装置としては、図1に記載されるような装置などが用いられる。

導電性酸化物膜原料としては、導電膜を構成する金属原子を含む塩化物、アルコキシド、又は反応性有機金属化合物などが用いられる。これらの膜原料は、水による加水分解、酸素による酸化反応又は加熱による分解によって、目的の導電性酸化物になるため、必要に応じて、膜原料のほかに、水や酸素または空気を用いてもよい。膜原料を反応室に導入するために、キャリアーガスを利用する。キャリアーガスは、水が含まれて

ない乾燥ガスで、しかも反応性でないガスなら、特に限定されることはない。例えば、アルゴンガス、窒素ガスまたはヘリウムガスなどが好適に用いられる。加水分解用の水を反応系に導入する場合、キャリアーガスとしては、膜原料のキャリアーガスとして用いられるガスがすべて使用できる。そのほか、酸素ガスと空気も用いられる。

- 5 膜原料や水の導入量は、膜原料の蒸気圧や膜原料に対する水のモル比などに基づいて決定され、キャリアーガスの流量などにより、適宜それらの導入量を調整できる。膜原料や水の温度は、ドライアイス、氷水、または恒温槽により調整できる。

膜原料などを反応室に導入するためのノズル管とノズル先端から基材（多孔質ガラス）までの距離は、1～30mm程度に調整して製膜する。

- 10 多孔質ガラスの温度は、室温～800℃、好ましくは300～600℃に制御する。反応時間は、10分～100時間、好ましくは0.5～10時間に制御する。

- 多孔質ガラスの細孔内表面に導電膜を形成させる場合、多孔質ガラスの片面を減圧し、もう一つの片面から膜原料（場合により水や酸素か空気も）を導入し、両面の圧力の差により、膜原料を多孔質ガラスの貫通している細孔内部まで導入させて、細孔の内
15 表面に導電膜を形成する。減圧は、ロータリーポンプなどにより調整される。真空度は、圧力コントローラーにより制御される。減圧の範囲は 10^{-3} mmHg～大気圧より低い圧力までである。片面に減圧して反応させた後に、裏返して再び反応させてもよい。

- 多孔質ガラスの外表面に導電膜を形成させる場合は、特に減圧せずに、大気圧において反応させ、多孔質ガラスの外表面に導電膜を形成する。片面ずつ膜を形成してもい
20 いし、両面同時に反応させて膜を形成してもよい。

(ii) スパッタ法

- スパッタ法とは、0.1～10Paの圧力に保った希ガスをグロー放電し、はじき出された原子を基板上に堆積させて膜を形成する方法である。希ガスとしては、
25 アルゴンがよく用いられる。具体的には、直流2極スパッタ法、高周波スパッタ法、化成スパッタ法、イオンビームスパッタ法、マグネトロンスパッタ法などが用いられる。

スパッタ用のターゲットには、目的の酸化物が用いられる。ターゲットから多孔質ガラスまでの距離は100～300mmに調整される。

多孔質ガラスの温度は、室温～800℃、好ましくは300～600℃に制御する。
反応時間は10分～100時間、好ましくは0.5～10時間に制御する。

多孔質ガラスの細孔内表面に導電膜を形成させる場合、多孔質ガラスの片面を減圧し、もう一つの片面から膜原料（場合により水や酸素か空気も）を導入し、両面の圧力の差により、膜原料を多孔質ガラスの貫通している細孔内部まで導入させて、細孔の内表面に導電膜を形成する。減圧は、ロータリーポンプなどにより調整される。真空度は圧力コントローラーにより制御される。減圧の範囲は 10^{-3} mmHg～大気圧より低い圧力までである。

また、多孔質ガラス板を基材として用いる際、片面に減圧して反応させた後に、裏返して再び反応させる場合もある。

多孔質ガラスの外表面に導電膜を形成させる場合は、特に減圧せずに、大気圧において反応させ、多孔質ガラスの外表面に導電膜を形成する。

(iii) 含浸法

含浸法とは、導電膜を構成する金属原子を含む、塩化物、アルコキシド、または反応性有機金属化合物を含有した溶媒中に、多孔質ガラス基材を入れて含浸させ、減圧して細孔内の空気を抜いて完全に基材を溶液中に没し、多孔質ガラス基材の表面を修飾した後、酸素存在下で加熱酸化して、導電膜を得る方法である。

減圧は主にロータリーポンプにより実現される。真空度は、圧力コントローラーにより制御される。減圧の範囲は 10^{-1} mmHg以上、大気圧より低い圧力までである。含浸する時間は1時間～10日に調整される。空気中での酸化処理は、加熱温度が300～600℃、加熱時間は10分～24時間で行う。

(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、空気中で加熱して酸化する方法（高真空下有機金属担持法）

多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、空気中で加熱して酸化する方法とは、高真空下の多孔質ガラスに導電膜を構成する金属原子を少量含む、シランカップリング剤を始めとする反応性有機金属化合物の蒸気を導入して、表面に担持し、それを複数回繰り返した後、酸素存在下で加熱酸化して導電膜を得

る方法である。図2で例示しているように、試料室内を高真空にして、そこに原料室に入れておいた反応性の高い有機金属化合物をコックの操作により適宜の圧力になるように試料室に導入して、上記原料の単分子層を多孔質ガラス基材表面（外表面及び／又は細孔内表面）に形成する。例えば、 SnO_2 を形成したいときには、有機金属化合物として、
5 四塩化スズ、メチル三塩化スズ、ジメチル二塩化スズ、トリメチル塩化スズ、テトラメチルスズを導入する。この操作を複数回行った後、空气中で300℃から600℃の温度範囲で加熱処理すると、適度な透明度と電子導電率、さらに表面積を制御された透明多孔質導電体を合成することが出来る。

ここで、高真空下とは、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mmHg 程度の状態にあることを意味する。また、有機金属化合物としては、形成する無機酸化物膜の組成によって適宜選定できるが、
10 例えば、構成する金属原子にアルキル基、ハロゲン原子あるいはアルコキシド基、またはこれらの適当な組み合わせの基が結合している化合物を適宜組み合わせて用いることができる。

15 (v) 高分子化合物又はアミン系有機化合物と膜原料を混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機化合物を燃焼除去する方法（有機テンプレート法）

高分子化合物又はアミン系有機化合物と膜原料を混合して多孔質ガラスの表面に塗布し、後に空气中で高分子化合物又はアミン系有機化合物を燃焼除去する方法とは、導
20 電膜を構成する金属原子を含む原料に、高分子化合物又はアミン系有機化合物を添加して、製膜し、酸素存在下の雰囲気中で加熱処理することで、これらの有機化合物を燃焼除去して多孔化処理した導電膜を得る方法である。例えば、高分子化合物又はアミン系有機化合物と、膜原料とを混合し、30℃以上120℃以下の温度で空气中に加熱して30%ほど減量した後、ディップコート、スピコート、バーコート、ドクターブレード
25 コート、またはスプレーコート等の手法を用いて、多孔質ガラス基材の表面に塗布する。また、高分子化合物又はアミン系有機化合物を含有する溶液に、多孔質ガラスを浸漬して、塗布してもよい。

空气中で高分子化合物又はアミン系有機化合物を燃焼除去することにより、高分子化合物又はアミン系有機化合物が存在していた部分は孔となり、その他の部分は導電性

酸化物膜になる。燃焼は、電気炉の中に入れて、300℃以上の温度にて行う。

ここで、膜原料とは、導電性酸化物の膜の原料という意味であって、酸化処理をしたら導電性酸化物になり得る、有機金属化合物、金属の塩化物、金属水酸化物、金属アルコキシド、金属酸化物又はこれらの任意の組み合わせからなる金属化合物を含有するものである。

高分子化合物としては、例えば、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリジメチルシロキサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、およびこれらの各種誘導体などが用いられる。アミン系有機化合物としては、例えば、炭素数2～22の直鎖のアルキル基を有するアミン類などが用いられる。また、種々の分子径を有するアミン類が用いられる。

上記高分子化合物又はアミン系有機化合物は1種のみを用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。

上記高分子化合物またはアミン系有機化合物の添加量は、金属原子を含有してなる膜原料1モルに対して0.01～10モルであり、好ましくは0.05～2モルである。

本発明の多孔質導電体の製造においては、(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、上記(i)～(v)から選ばれる方法を、適宜組み合わせて用いることができる。

例えば、(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程の、両工程において、(i)化学蒸気輸送法を用いることができる。

また、(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i)化学蒸気輸送法を用い、(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(v)高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法を用いることができる。

また、(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(v)高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表

面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法を用い、(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、

(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する

5 方法を用いることができる。

また、(1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、

(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、空气中で加熱して酸化する方法(高真空下有機金属担持法)を用い、(2) 多孔質導電体の表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i) 化学蒸気輸送法を用いること

10 ができる。

多孔質導電体の用途

上述したように、本発明の多孔質導電体は、透光性、導電性を有し、その細孔径を制御することによって、表面積を1,000~100,000倍にすることができる。

15 また細孔内部に導電膜が連続してコートされてあるため、膜両面の間に導電することができる。更に、その形状を任意に設定することができる。

これらの特性によって、本発明の多孔質導電体は、例えば、光センサー(光電子増倍管)、光2次電池、色素増感太陽電池(グレッツェル型太陽電池)、エレクトロルミネッセンス(EL)、エレクトロクロミズム(EC)等の、電気・電子分野における種々の装置

20 の電極材などとして、有用に利用することができる。

例えば、グレッツェル型太陽電池は、透明導電膜上にTiO₂膜を担持し、さらに、TiO₂膜の上に、色素を担持するものである。色素が太陽光を吸収して電荷分離を起こして、電池になる。このTiO₂の表面積は大きければ大きいほど、担持できる色素の量が多くなり、光から電気への変換効率が向上するものである。本発明の多孔質導電体をグレッツェル型太陽電池の電極材として用いる場合、表面積を数千倍以上に増大し得ることから、効率的に光エネルギーを電気エネルギーに変換し得る電池が提供できることとなる。

25

また、光電子増倍管は、光を電子に変換する化合物(光電子変換材料)を有する陰極と、集束電極、電子増倍部、電子を集める陽極を有するが、陰極の表面積が大きいほど、担持できる光電子変換材料の量は多くなる。本発明の多孔質導電体を光電子増倍管

の電極材として用いる場合は、多孔質導電体の細孔内に、光子を電子に変換し得る化合物を導入することにより、光電子変換材料に光子が衝突する確率が格段に増大し得ることから、本発明の多孔質導電体を光電子増倍管の電極材としたものは、光子が透過するようなタイプの増倍管と比較して、少なくとも数十倍以上の大きさの信号を得ることができる。

このように、本発明の多孔質導電体を電極材として用いることによって、優れた性質を有するグレッツェル型太陽電池や光電子増倍管を製造することができる。

図面の簡単な説明

10 図1は、(i)の化学蒸気輸送法を用いて、導電性酸化物の膜を形成する際に用いる装置の概略を示す図面である。

図2は、(iv)の多孔質ガラス表面に存在する反応性の高いシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、酸化する方法(高真空下有機金属担持法)を用いて、導電性酸化物の膜を形成する際に用いる装置の概略を示す図面である。

図面に記載された符号の意味は以下のとおりである。

- 1 電気炉
- 2 キャリアーガス／前駆体
- 20 3 キャリアーガス／水
- 4 反応ガス輸送管
- 5 ガラス反応管
- 6 グラファイトネジ止め
- 7 減圧および圧力コントローラ
- 25 8 排気
- 9 グラファイトシール
- 10 多孔質ガラス
- (1) 原料室
- (2) 試料室

- (3) 真空計
- (4) コールドトラップ
- (5) 真空ポンプ
- (6) 多孔質ガラス基材
- 5 (7) 開閉弁

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳しく説明するため実施例を挙げるが、本発明は之等に限定されない。

- 10 以下の例において、表面抵抗率は、抵抗率計 Loresta-EP (MCP-T360、三菱化学株式会社) により測定した。外表面間の抵抗値は、テスター (MMH-930、Ferm) によって測定した。透光率は、紫外可視分光光度計 (U-4100、日立製作所) によって測定した。また、比表面積は、MicromeriticsAitoPoreIV (SHIMADZU 製) を用いて、水銀圧入法により、測定した。

15

実施例 1 : (i) 化学蒸気輸送法を用いて、 SnO_2 の導電性酸化物膜を形成する例

- 1mmの厚さおよび50nmの細孔径を有する多孔質ガラス板 (赤川硬質工業株式会社、比表面積 $36.3\text{m}^2/\text{g}$) を 400°C で 1h 熱処理した後、図1に示した化学蒸気輸送法装置により、酸化スズを多孔質ガラスの細孔内表面に製膜した。膜原料として、
20 四塩化スズ (和光純化学工業株式会社) を用い、また四塩化スズを加水分解するために水を用いた。四塩化スズ (和光純化学工業株式会社) 及び水のキャリアーガスとしては、それぞれアルゴンガス及び酸素ガスを用いた。アルゴンの流量を $10\text{ml}/\text{min}$ とし、水に対する四塩化スズのモル比は1とした。四塩化スズの温度は氷水により調節した。多孔質ガラス板はポンプにより内部を減圧した支持用のガラス管の先端にグラファイトシートをシール材として密着させ固定した。真空度はコントローラーで 400mmHg に制御した。多孔質ガラス板とガス出口との間の距離は 10mm とした。多孔質ガラス板の温度を 400°C にし、5h 反応を行った。片面に処理された多孔質ガラス板を裏返して、上記と同じ条件により、再び5h 反応を行った。

25

さらに、真空度を大気圧にし、上記処理された多孔質ガラス板の両面についてそれ

ぞれ1 h反応を行って、外表面の処理を行った。処理が行われた多孔質ガラス板は、両面とも SnO_2 が生成していることがX線回折測定 (XRD-6000、島津製作所) により確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は、 $6.5 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、外表面間の抵抗値は $300 \text{ k}\Omega$ であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

実施例2：(i) 化学蒸気輸送法を用いて、 SnO_2 の導電性酸化物膜を形成する例

実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面に、図1に示した装置を用いて、前駆体として 3 ~5wt% スズイソプロキシドのブタノール溶液 (塩酸を少々添加) を用いる以外は実施例1と同様の処理条件でそれぞれ5 h反応を行って、細孔内表面に製膜した。

さらに、真空度を大気圧にし、上記処理された多孔質ガラス板の両面にそれぞれ1 h反応を行って、外表面に製膜した。処理した多孔質ガラス板は、両面とも SnO_2 が生成していることがX線回折測定により確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $5.7 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は $250 \text{ k}\Omega$ であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は $30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

実施例3：(i) 化学蒸気輸送法を用いて、Fドープ SnO_2 の導電性酸化物膜を形成する例

図1に示した装置を用いて、実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面に、真空度を 400 mmHg に制御し、 NH_4F の蒸気を加える以外は実施例1と同様の処理条件で、それぞれ5 h反応を行って、 SnO_2 にFイオンを拡散させて、細孔内表面に製膜した。

さらに、真空度は大気圧にし、上記処理した多孔質ガラス板の両面にそれぞれ1 h反応を行って、外表面に製膜した。処理された多孔質ガラス板は、両面とも SnO_2 が生成していることがX線回折測定により確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $7.3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は $90 \text{ k}\Omega$ であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は $21.6 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

実施例4：(i) 化学蒸気輸送法を用いて、SbドープSnO₂の導電性酸化物膜を形成する例

図1に示した装置を用いて、実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面に、真空度を 400 mmHg に制御し、塩化アンチモン (SbCl₃) を 120℃で加熱してこの蒸気を加える以外は実施例1と同様の処理条件でそれぞれ 5h反応を行って、SnO₂ に Sb³⁺イオンを拡散させて、細孔内表面に製膜した。

さらに、真空度を大気圧にし、上記処理した多孔質ガラス板の両面にそれぞれ 1h反応を行って、外表面に製膜した。処理された多孔質ガラス板は、両面とも SnO₂ が生成していることがX線回折測定により確認された。

えられた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $7.3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は 90 k Ω であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は 21.6 m²/gとなった。

15 実施例5：(i) 化学蒸気輸送法、及び(v) 有機テンプレート法を用いてITOの導電性酸化物膜を形成する例

図1に示した装置を用いて、実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面に、真空度を 400 mmHg に制御し、前駆体として塩化インジウム四水和物および塩化第二スズ五水和物を用いる以外は実施例1と同様の処理条件で、それぞれ 5h反応を行って、細孔内表面に製膜した。

また、上記処理された多孔質ガラス板の両面に、最終的に ITO 薄膜中の In₂O₃ および SnO₂ の固形分濃度が 0.15mol/l になるように、ポリエチレングリコール 400 に、塩化インジウム四水和物および塩化第二スズ五水和物を溶かし、この溶液をスピンコーターで、多孔質ガラスの外表面に、室温で塗布し、空气中 600℃で 1h加熱した。さらにヘリウム気流中、500℃で 1hアニールして ITO 薄膜を付けた。処理された多孔質ガラス板は、両面とも ITO が生成していることが確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は 50 k Ω であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は 15.8 m²/gとなった。

実施例 6 : (v) 有機テンプレート法を用いて IT0 の導電性酸化物膜を形成する例

ポリエチレングリコール 400 に、塩化インジウム四水和物および塩化第二スズ五水和物を溶かした溶液に、実施例 1 と同じ多孔質ガラス板を浸漬し、このシステムを減圧
5 した状態で一晩反応させた。溶液から多孔質ガラス板を出した後に 600℃で 1h 加熱し、
多孔質ガラス板の細孔内表面に IT0 膜を付けた。

また、上記処理された多孔質ガラス板の両面に、上記溶液を、スピンコーターで多孔質ガラスの外表面に室温で塗布し、空气中 600℃で 1h 加熱した。さらにヘリウム気
10 流中、500℃で 1h アニールして IT0 薄膜を付けた。処理された多孔質ガラス板には、
両面とも IT0 膜が生成していることが確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $2.8 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は 170 k Ω であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は 28.1 m²/g となった。

15 実施例 7 : (i v) (高真空下有機金属担持法) 及び (i) 化学蒸気輸送法を用いて SnO₂ の導電性酸化物膜を形成する例

図 2 に示した装置を用いて、実施例 1 と同じ多孔質ガラス板を真空度を 10⁻⁴ torr にした試料室内におき、塩化スズ蒸気と水蒸気を導入して、導電層を細孔内表面に担持した。この処理の後、空气中、400℃で 1h 加熱した。

20 さらに、図 1 に示した装置により、真空度を大気圧にして上記処理された多孔質ガラス板の両面にそれぞれ 1h 反応を行って、外表面を処理した。処理された多孔質ガラス板は、両面とも SnO₂ が生成していることが確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $8.5 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は 200 k Ω であった。また、透光性は可視光を 35%以上透過した。さらに、比表面積は
25 30.5 m²/g となった。

比較例 1

実施例 1 において、多孔質ガラス板に代えて、細孔を有しないガラス基板を用いる以外は、同様の操作を行った。すなわち、真空度は大気圧にし、ガラス基板の両面をそ

れぞれ 5h 反応させた。処理されたガラス基板は、両面とも SnO_2 が生成していることが確認された。

得られた多孔質導電体の外表面の抵抗率は $5.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、外表面間の抵抗値は無限大であった。また、透光性は可視光を 70% 以上透過した。さらに、比表面積は $3.5 \times 10^4 \text{m}^2/\text{g}$ となった。

参考例

本発明の多孔質導電体と従来の導電膜を電極材として、グレッツェル型太陽電池を製造し、その性能を比較した。

10 (1) 実施例 1 と同様に、膜原料として四塩化すずを用い、真空度を 400mmHg にして、多孔質ガラス板の両面にそれぞれ 5h 反応させ、 SnO_2 膜を細孔内表面にコートした。次に、膜原料として四塩化チタンを用い、実施例 1 と同様な条件で、真空度を 400mmHg にし、上記多孔質導電体板の両面にそれぞれ 2h 反応させ、 TiO_2 膜を細孔内表面にコートした。さらに、膜原料として四塩化すずを用い、真空度を
15 大気圧にし、片面だけを 1h 反応させた。反応させた面は電極 A 面と記する。反対の面は電極 B 面と記する。上記 TiO_2 がコートされた多孔質導電体の B 面に 0.1M の四塩化チタン水溶液をたらし、一晩放置した後、蒸留水で洗浄し、乾燥させた後、 450°C で 30 分間焼成し、温度 80°C まで下げ、色素のエタノール溶液（色素 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 、 $\text{L} = 4,4'\text{-dicarboxy-2,2'-bipyridine}$ 、濃度 $3 \times 10^{-4}\text{M}$ ）に一晩浸漬させ
20 た。色素溶液から出した電極は、 t -ブチルピリジンを 2 モル%含むアセトニトリル溶液に 15 分間浸漬した。その後、電極をアセトニトリル溶液で洗浄し、乾燥した。電極 B 面にヨウ素を含む電解質溶液（ヨウ素 30mM、ヨウ化カリウム 0.3M をアセトニトリル溶媒に溶解したもの）数滴をたらし、白金ペーストを塗布した対極をカバーして電池を完成させた。これを電池 A とする。

25 (2) 次に、125ml のチタンイソプロポキシドと 0.1M の硝酸水溶液 750ml とを混合した溶液を 80°C で 8h 攪拌した後、 230°C 12 時間の水熱処理を行い、濃縮により TiO_2 を 11wt% に調整し、ポリエチレングリコール（PEG、分子量 20000）を 5wt% 添加し、最終的に 10.5wt% の TiO_2 ソルを調整した（文献 Chrostphe J Barbe, et al., J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-71 (1997) を参照）。このソル

を比較例 1 に記載した方法で得られる導電膜の片面に、ドクターブレード法により塗布し、大気中 450℃で 30 分間焼成した。上記電池 A と同様の方法により、四塩化チタン水溶液で処理し、色素を担持させ、電解液と対極により電池を構成した。これを電池 B とする。

- 5 (3) 電池 A 及び B のそれぞれについて、光エネルギーの変換効率に関する性能を調べた。光エネルギー変換効率の測定は、ソーラーシミュレーター（分光計器）により、擬似太陽光（AM1.5、100mW/cm²）を照射して行った。その結果、比較例 1 の導電膜を用いた電池 B の光エネルギーの光電変換効率（光子 100 個が太陽電池に入射したときこれが何個の電子に変換されたかを示す値）が 4 % だったのに対して、本発明の多孔質
- 10 導電体を用いた電池 A の光電変換効率は、その 2 倍の 8 % を示した。

産業上の利用の可能性

- 本発明の多孔質導電体は、透光性、導電性を有し、その細孔径を制御することによって、表面積を 1, 000 ~ 100, 000 倍にすることができる。また細孔内部に導電
- 15 膜が連続してコートされてあるため、膜両面の間に導電することができる。更に、その形状を任意に設定することができる。また、耐候性、耐熱性等の無機膜の特性を備えることもできる。

- このように、本発明の多孔質導電性膜は、(i) 細孔内表面にも導電膜がコートされてあるため膜両面の間に導電できる、(ii) 細孔膜を有しない導電膜と比べて比表面
- 20 積が著しく大きい、という優れた特徴を有している。

- これらの特徴から、例えば、本発明の多孔質導電体をグレッツェル型太陽電池の電極材として用いた場合には、表面積を数千倍以上に増大することができ、高い効率で光エネルギーを電気エネルギーに変換し得る電池が提供される。また、本発明の多孔質導電体を光電子増倍管の電極材として用いる場合は、光電子変換材料に光子が衝突する確
- 25 率が格段に増大し、光子が透過するようなタイプの増倍管と比較して、少なくとも数十倍以上の大きさの信号を得ることが可能な光電子増倍管が提供される。

このように、本発明の多孔質導電体は、種々の特性を兼ね備えており、電極材として用いることで高性能のグレッツェル型太陽電池や光電子増倍管が提供されるなど、特に電気・電子分野における装置において優れた効果を奏するものである。

請 求 の 範 囲

1. 多孔質ガラスの外表面および細孔内表面に導電性酸化物膜が形成されてなる、透光性を有する多孔質導電体。

5

2. 多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^4 \text{ k} \sim 500 \text{ k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $4 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載の多孔質導電体。

10 3. 多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^4 \text{ k} \sim 300 \text{ k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $9 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項2に記載の多孔質導電体。

15 4. 導電性酸化物膜を構成する導電性酸化物が、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO (Sn ドープ In_2O_3)、 ZnO 、 PbO_2 、 ZnSb_2O_6 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 MgIn_2O_4 、 ZnGa_2O_4 、 CdGa_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 Zn_2SnO_4 、 Tl_2O_3 、 TlOF 、 Ga_2O_3 、 GaInO_3 、 Cd_2SnO_4 、 CdSnO_3 、 In_2TeO_6 、 InGaMgO_4 、 InGaZnO_4 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 AgSbO_3 、 Cd_2GeO_4 、 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 ZnSnO_3 、 AgInO_2 、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、アモルファス In_2O_3 、アモルファス CdO-GeO_2 、Sb ドープ SnO_2 、F ドープ SnO_2 、In ドープ ZnO 、Ga ドープ ZnO 、又は Al ドープ ZnO からなる群より選ばれる1種または2種以上である請求項1に記載の

20 多孔質導電体。

25

5. 導電性酸化物膜を構成する導電性酸化物が、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO、Sb ドープ SnO_2 又は F ドープ SnO_2 からなる群より選ばれる1種または2種以上である請求項4に記載の多孔質導電体。

6. 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質導電体を電極材とするグレッツェル型太陽電池。

7. 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質導電体を電極材とする光電子増倍管。

8. (1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び (2) 多孔質ガラスの外表面に導電性酸化物膜を形成する工程を有する、透光性を有する多孔質導電体の製造方法。

5

9. (1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、
(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、(iii) 含浸法、(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法、又は、(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合
10 して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる請求項8に記載の多孔質導電体の製造方法。

10. (2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i)
15 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、又は(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる請求項8に記載の多孔質導電体の製造方法。

20 11. (1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、
(i) 化学蒸気輸送法、(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法、又は(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法のいずれかの方法
25 法を用い、(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、
(i) 化学蒸気輸送法、又は(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法のいずれかの方法を用いる請求項8に記載の多孔質導電体の製造方法。

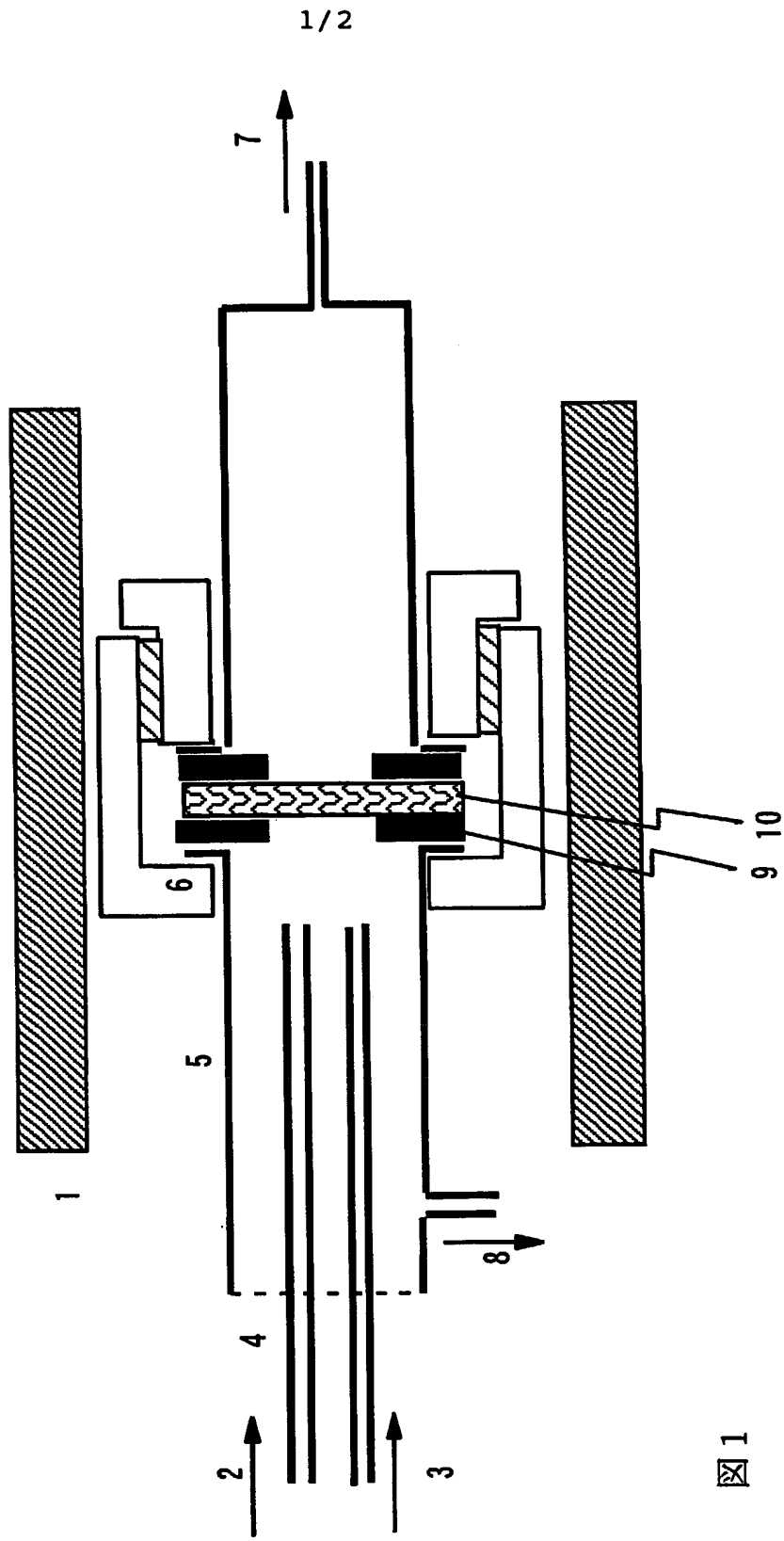


図 1

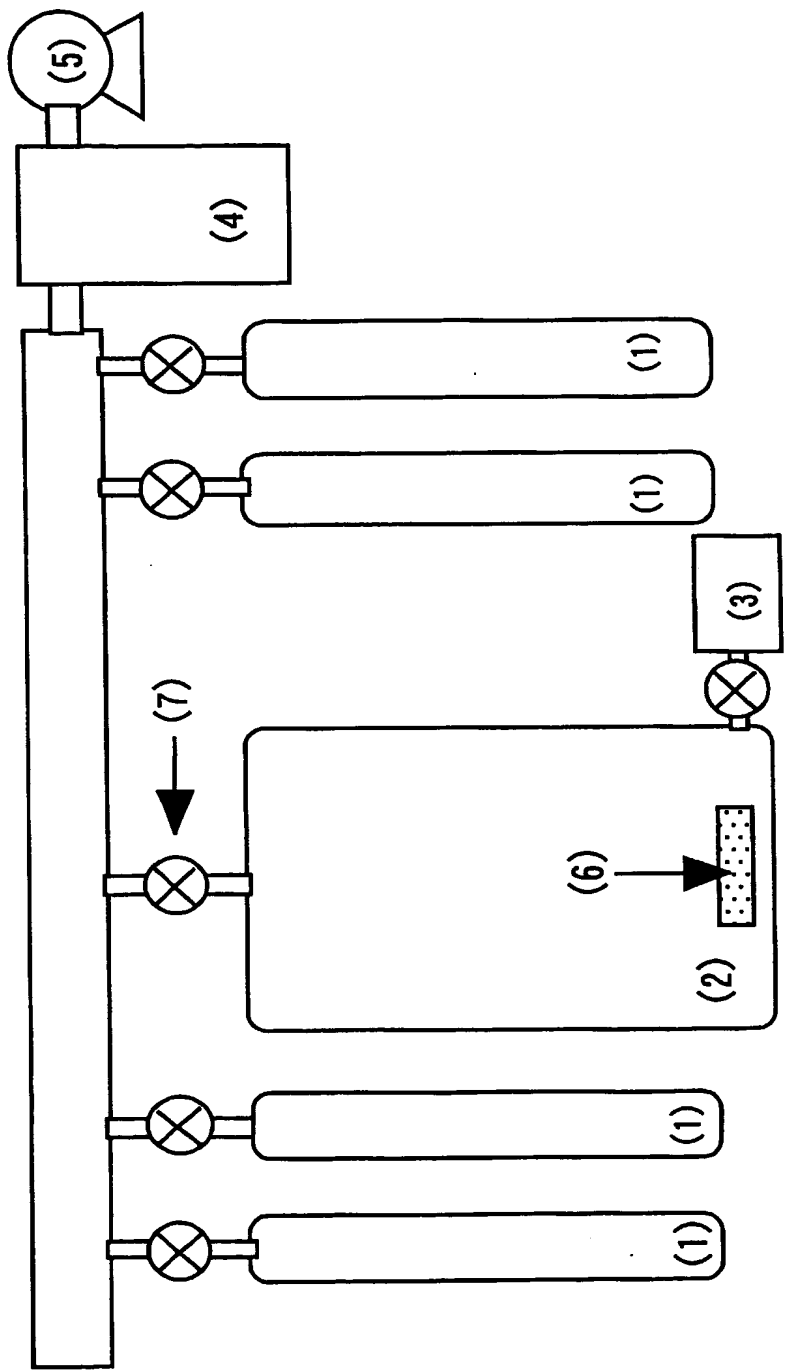


図 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B5/14, C03C17/22, H01L31/04, H01J43/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B5/14, C03C17/22, H01L31/04, H01J43/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-126539 A (Japan Gore-Tex Inc.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims 1, 9; Par. Nos. [0040] to [0043] (Family: none)	1-7 8-11
Y	JP 2-192422 A (The Ohtsu Tire & Rubber Co., Ltd.), 30 July, 1990 (30.07.90), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-75064 A (TDK Corp.), 15 March, 2002 (15.03.02), (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2003 (08.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-160310 A (Nitto Denko Corp.), 20 June, 1990 (20.06.90), (Family: none)	1-11
A	JP 8-336923 A (PPG Industries Inc.), 24 December, 1996 (24.12.96), & EP 0275474 A1 & US 4806220 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 5/14、C03C 17/22、H01L 31/04、H01J 43/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 5/14、C03C 17/22、H01L 31/04、H01J 43/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-126539 A(ジャパングアテックス株式会社), 2001. 05. 11	1-7
A	請求項 1, 9, 【0040】～【0043】 (ファミリーなし)	8-11
Y	JP 2-192422 A(オーツタイヤ株式会社), 1990. 07. 30	1-7
	全文 (ファミリーなし)	
A	JP 2002-75064 A(ティーディーケイ株式会社), 2002. 03. 15	1-11
	(ファミリーなし)	
A	JP 2-160310 A(日東電工株式会社), 1990. 06. 20	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長者義久

4X

8015

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP 8-336923 A(ピーピージー インダストリーズ, インコーポ レーテッド), 1996. 12. 24 &EP 0275474 A1 &US 4806220 A1	1-11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.